

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-282964

(43)Date of publication of application : 03.10.2003

(51)Int.Cl.

H01L 35/22

C01G 53/00

H01L 35/18

H01L 35/34

(21)Application number : 2002-080258

(71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL  
& TECHNOLOGY

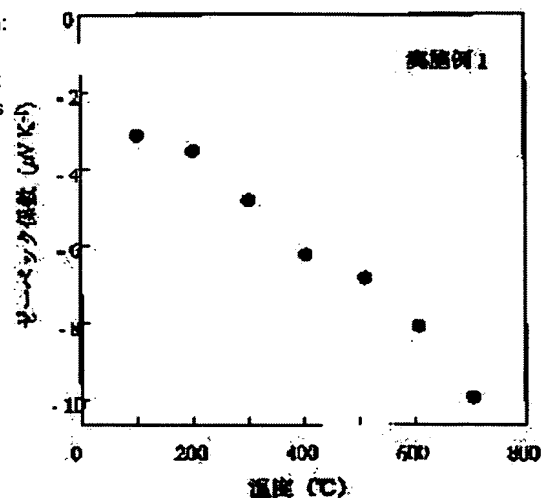
(22)Date of filing : 22.03.2002

(72)Inventor : FUNAHASHI RYOJI  
KANO MASAHIRO

## (54) COMPLEX OXIDE HAVING n-TYPE THERMOELECTRIC CHARACTERISTICS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a novel material having an excellent performance as an n-type thermoelectric conversion material.

SOLUTION: A complex oxide contains a composition represented by the formula:  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7}$  to 3.3 (wherein M is at least one type of element selected from the group consisting of Na, K, Li, Zn, Pb, Ba, Ca, Al, Nd, Bi and Y, and x is  $0.01 \leq x \leq 0.8$ ) or the formula:  $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6}$  to 4.4 (wherein M and x are the same as above) and has a negative Seebeck coefficient at 100° C or higher.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.06.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's  
decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-282964  
(P2003-282964A)

(43) 公開日 平成15年10月3日 (2003.10.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 35/22		H 0 1 L 35/22	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A
H 0 1 L 35/18		H 0 1 L 35/18	
35/34		35/34	

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-80258 (P2002-80258)

(22) 出願日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 舟橋 良次

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

(72) 発明者 鹿野 昌弘

大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内

Fターム (参考) 4G048 AA04 AA05 AB06 AC08 AD06  
AD08 AE05

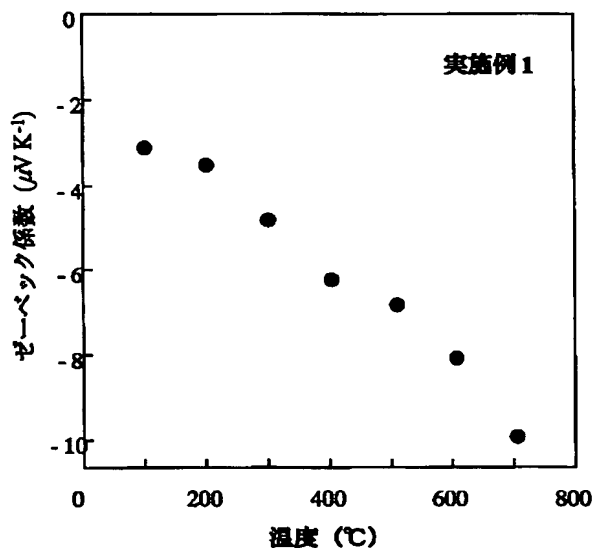
(54) 【発明の名称】 n型熱電特性を有する複合酸化物

(57) 【要約】

【課題】 n型熱電変換材料として優れた性能を有する新規な材料を提供する。

【解決手段】 一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7\sim 3.3}$  (式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.8$ である。) で表される組成、又は一般式： $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6\sim 4.4}$

(式中、Mは及びxは上位に同じ) で表される組成を有し、100℃以上の温度で負のゼーベック係数を有する複合酸化物。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7-3.3}$ （式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.8$ である。）で表される組成を有し、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で負のゼーベック係数を有する複合酸化物。

【請求項2】一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7-3.3}$ （式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.8$ である。）で表される組成を有し、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。

【請求項3】一般式： $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6-4.4}$ （式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.8$ である。）で表される組成を有し、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で負のゼーベック係数を有する複合酸化物。

【請求項4】一般式： $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6-4.4}$ （式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.0 \leq 1-x \leq 0.8$ である。）で表される組成を有し、 $100^\circ\text{C}$ 以上の温度で $10\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の複合酸化物からなるn型熱電変換材料。

【請求項6】請求項5に記載のn型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、n型熱電変換材料として優れた性能を有する複合酸化物及び該複合酸化物を用いたn型熱電変換材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度に過ぎず、約70%ものエネルギーを最終的には熱として大気中に廃棄している。また、工場やごみ焼却場などにおいて燃焼により生じる熱も他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

【0003】エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用できることが有効である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段である。この熱電変換とは、ゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端で温度差をつけることで電

位差を生じさせて発電を行うエネルギー変換法である。この熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中（室温）に配置して、それぞれの両端に導線を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーターやタービン等の可動装置は全く必要ない。このためコストも安く、燃焼等によるガスの排出も無く、熱電変換材料が劣化するまで継続的に発電を行うことができる。

【0004】このように、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担う技術として期待されているが、熱電発電を実現するためには、高い熱電変換効率を有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料を大量に供給することが必要となる。

【0005】これまでに、高温の空气中で優れた熱電性能を示す物質として $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の $\text{CoO}_2$ 系層状酸化物が報告されている。しかしながら、これらの酸化物は、全てp型の熱電特性を有するものであり、ゼーベック係数が正の値を示す材料、即ち、高温側に位置する部分が低電位部となる材料である。

【0006】熱電変換作用を利用した熱電発電モジュールを組み立てる場合には、通常、p型熱電変換材料の他に、n型熱電発電材料が必要となる。しかしながら、これまでに、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、高い熱電変換効率を有するn型熱電変換材料は見出されておらず、このため廃熱を利用した熱電発電は未だ実用化されるには至っていない。

【0007】そこで、毒性が少なく、存在量の多い元素により構成され、耐熱性、化学的耐久性等に優れ、しかも高い熱電変換効率を有するn型熱電変換材料の開発が期待されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、n型熱電変換材料として優れた性能を有する新規な材料を提供することである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記した課題を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、La、Ni及びOを必須元素として含み、その一部が特定の元素で置換された特定組成の複合酸化物が、負のゼーベック係数を有するものであり、しかも、電気抵抗値が低く、n型熱電変換材料として優れた特性を有するものであることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明は、下記の複合酸化物、及び該複合酸化物を用いたn型熱電変換材料を提供するものである。

1. 一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7-3.3}$ （式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.8$ である。）で表される組成

を有し、100℃以上の温度で負のゼーベック係数を有する複合酸化物。

2. 一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7\sim 3.3}$  (式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.8$ である。)で表される組成を有し、100℃以上の温度で10mΩcm以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。

3. 一般式： $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6\sim 4.4}$  (式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.8$ である。)で表される組成を有し、100℃以上の温度で負のゼーベック係数を有する複合酸化物。

4. 一般式： $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6\sim 4.4}$  (式中、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0.0 \leq 1x \leq 0.8$ である。)で表される組成を有し、100℃以上の温度で10mΩcm以下の電気抵抗率を有する複合酸化物。

5. 上記項1～4のいずれかに記載の複合酸化物からなるn型熱電変換材料。

6. 上記項5に記載のn型熱電変換材料を含む熱電発電モジュール。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】本発明の複合酸化物は、一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7\sim 3.3}$  で表される組成を有する複合酸化物(以下、「複合酸化物1」という)、又は一般式： $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6\sim 4.4}$  で表される組成を有する酸化物(以下、「複合酸化物2」という)である。上記複合酸化物1及び複合酸化物2では、Mは、Na、K、Li、Zn、Pb、Ba、Ca、Al、Nd、Bi及びYから選ばれた少なくとも一種の元素であり、xは、0.01以上、0.8以下の値である。

【0012】上記した複合酸化物1及び複合酸化物2は、いずれも、負のゼーベック係数を有するものであり、該酸化物からなる材料の両端に温度差を生じさせた場合に、熱起電力により生じる電位は、高温側の方が低温側に比べて高くなり、n型熱電変換材料としての特性を示すものである。具体的には、上記複合酸化物1及び複合酸化物2は、いずれも100℃以上の温度において負のゼーベック係数を有し、例えば、100℃以上の温度で $-1 \sim -20 \mu\text{V/K}$ 程度のゼーベック係数を有するものとなる。

【0013】更に、上記複合酸化物1及び複合酸化物2は、電気伝導性がよく、低い電気抵抗率を示し、100℃以上の温度において、10mΩcm以下の電気抵抗率である。

【0014】上記した複合酸化物1の中で、後述する実施例1で得られた複合酸化物のX線回折パターンを図1

に示し、更に、複合酸化物2の中で、後述する実施例56で得られた複合酸化物のX線回折パターンも図1に示す。

【0015】これらのX線回折パターンから、不純物の存在が多少観察されるものの、複合酸化物1は、ペロブスカイト型の結晶構造を有するものであり、複合酸化物2は、ペロブスカイトの関連物質である、いわゆる層状ペロブスカイト型構造を有するものであることが認められる。

【0016】図2に、複合酸化物1と複合酸化物2の結晶構造の模式図を示す。図2に示すように、複合酸化物1は、ペロブスカイト型の $\text{LaNiO}_3$ 構造を有し、Laサイトの一部がMによって置換されたものであり、複合酸化物2は、層状ペロブスカイト型の $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 構造を有し、Laサイトの一部がMによって置換されたものである。

【0017】上記複合酸化物1及び複合酸化物2は、目的とする複合酸化物の金属成分比率と同様の金属成分比率となるように原料物質を混合し、焼成することによって製造することができる。即ち、上記一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_{2.7\sim 3.3}$  (式中、M及びxは上記に同じ)又は一般式： $(\text{La}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{NiO}_{3.6\sim 4.4}$  (式中、M及びxは上記に同じ)におけるLa、M及びNiの金属成分比率となるように原料物質を混合し、焼成することにより、目的とする複合酸化物を得ることができる。

【0018】原料物質としては、焼成により酸化物を形成し得るものであれば特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物(炭酸塩等)等を使用できる。例えば、La源としては、酸化ランタン( $\text{La}_2\text{O}_3$ )、炭酸ランタン( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ )、硝酸ランタン( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ )、塩化ランタン( $\text{LaCl}_3$ )、水酸化ランタン( $\text{La}(\text{OH})_3$ )、アルコキシド化合物(ジメトキシランタン( $\text{La}(\text{OCH}_3)_3$ )、ジエトキシランタン( $\text{La}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ )、ジプロポキシランタン( $\text{La}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ )等)等を使用でき、Ni源としては、酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )、硝酸ニッケル( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )、塩化ニッケル( $\text{NiCl}_2$ )、水酸化ニッケル( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ )、アルコキシド化合物(ジメトキシニッケル( $\text{Ni}(\text{OCH}_3)_2$ )、ジエトキシニッケル( $\text{Ni}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ )、ジプロポキシニッケル( $\text{Ni}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ )等)等を使用できる。その他の元素についても同様に酸化物、塩化物、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物、アルコキシド化合物を用いることができる。また本発明の複合酸化物の構成元素を二種以上含む化合物を使用してもよい。

【0019】焼成温度及び焼成時間については、目的とする複合酸化物が形成される条件とすればよく、特に限定されないが、例えば、850～1000℃程度の温度範囲において、20時間～40時間程度焼成すればよい。尚、原料物質として炭酸塩や有機化合物等を用いる

10

20

30

40

50

場合には、焼成する前に予め仮焼して原料物質を分解させた後、焼成して目的の複合酸化物を形成することが好ましい。例えば、原料物質として、炭酸塩を用いる場合には、600～800℃程度で10時間程度仮焼した後、上記した条件で焼成すればよい。

【0020】焼成手段は特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉等任意の手段を採用できる。焼成雰囲気は、通常、酸素気流中、空気中等の酸化性雰囲気中とすればよいが、原料物質が十分量の酸素を含む場合には、例えば、不活性雰囲気中で焼成することも可能である。

【0021】生成する複合酸化物中の酸素量は、焼成時の酸素分圧、焼成温度、焼成時間等により制御することができ、酸素分圧が高い程、上記一般式における酸素比率を高くすることができる。

【0022】この様にして得られる本発明の複合酸化物1及び複合酸化物2は、いずれも、負のゼーベック係数を有し、且つ100℃以上の温度で10mΩcm以下という低い電気抵抗率を有するものであり、n型熱電変換材料として優れた熱電変換性能を発揮できる。更に、該複合酸化物は、耐熱性、化学的耐久性等が良好であつて、毒性の少ない元素により構成されており、熱電変換材料として実用性の高いものである。

【0023】本発明の複合酸化物1及び複合酸化物2は、上記した特性を利用して、空気中において高温で用いるn型熱電変換材料として有効に利用することができる。

【0024】本発明の複合酸化物からなる熱電変換材料をn型熱電変換素子として用いた熱電発電モジュールの一例の模式図を図3に示す。該熱電発電モジュールの構造は、公知の熱電発電モジュールと同様であり、高温部用基板、低温部用基板、p型熱電変換材料、n型熱電変換材料、電極、導線等により構成される熱電発電モジュールであり、本発明の複合酸化物はn型熱電変換材料として使用される。

【0025】

【発明の効果】本発明の複合酸化物は、負のゼーベック係数と低い電気抵抗率を有し、更に、耐熱性、化学的耐久性などにも優れた複合酸化物である。

【0026】該複合酸化物は、この様な特性を利用して、従来の金属間化合物では不可能であった、高温の空気中で用いるn型熱電変換材料として有効に利用することができる。よって、該複合酸化物を熱電発電モジュールのn型熱電変換素子としてシステム中に組み込むことにより、これまで大気中に廃棄されていた熱エネルギーを有効に利用することが可能になる。

【0027】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

【0028】実施例1

La源として炭酸ランタン( $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ )、Ni

源として酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )及びK源として炭酸カリウム( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )を用い、La:Ni:K(元素比)=0.8:1.0:0.2となる様に原料物質を十分に混合した後、アルミナルツボに入れ、電気炉を用いて空気中で600℃、10時間仮焼して、炭酸塩を分解した。この仮焼物を粉砕し、加圧成形後、酸素気流中で920℃で40時間焼成して複合酸化物を合成した。

【0029】得られた複合酸化物は、組成式： $\text{La}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{NiO}_{3.2}$ で表されるものであった。

10 【0030】得られた複合酸化物の100℃～700℃におけるゼーベック係数(S)の温度依存性を示すグラフを図4に示す。図4から、この複合酸化物が、100℃以上の温度において負のゼーベック係数を有するものであり、高温側が高電位となるn型材料であることが確認できた。

【0031】なお、以下の全ての実施例においても、ゼーベック係数は、100℃以上において、負の値であり、実施例1と同様に、温度の上昇とともに低下する傾向が示された。

20 【0032】また、該複合酸化物について、電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図5に示す。図5から、該複合酸化物の電気抵抗率は、100～700℃の全ての範囲において、10mΩcm以下という低い値であることが判る。

【0033】実施例2～110

下記表1～表4に示すLa:M:Niの元素比となるように原料物質を混合して、実施例1と同様にして、複合酸化物を合成した。

30 【0034】原料物質としては、実施例1で用いた原料以外に、Na源としては炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、Li源としては炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )、Zn源としては酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )、Pb源としては酸化鉛( $\text{PbO}$ )、Ba源としては炭酸バリウム( $\text{BaCO}_3$ )、Ca源としては炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、Al源としては酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Nd源としては酸化ネオジム( $\text{Nd}_2\text{O}_3$ )、Bi源としては酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、Y源としては酸化イットリウム( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )を用いた。

40 【0035】焼成温度については、目的とする複合酸化物に依じて、850～920℃の範囲で設定した。

【0036】得られた複合酸化物の中で、実施例1～55の複合酸化物は、ペロブスカイト型の $\text{LaNiO}_3$ 構造を有し、Laサイトの一部がMによって置換されたものであり、実施例56～110の複合酸化物は、層状ペロブスカイト型の $\text{La}_2\text{NiO}_4$ 構造を有し、Laサイトの一部がMによって置換されたものであった。

【0037】下記表1～表4に、得られた複合酸化物における各元素の元素比、700℃におけるゼーベック係数及び700℃における電気抵抗率を示す。

【0038】

【表1】

一般式： $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_y$ 

No.	M	$\text{La}:\text{M}:\text{Ni}:\text{O}$	ゼーベック係数 700℃ ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	電気抵抗率 700℃ ( $\text{m}\Omega\text{ cm}$ )
1	K	0.8 : 0.2 : 1 : 3.2	-10	8
2	K	0.95 : 0.05 : 1 : 3.3	-8	5
8	K	0.9 : 0.1 : 1 : 3.2	-5	7
4	K	0.5 : 0.5 : 1 : 3.1	-4	4
5	K	0.2 : 0.8 : 1 : 3.3	-3	4
6	Na	0.99 : 0.01 : 1 : 3.2	-7	7
7	Na	0.95 : 0.05 : 1 : 3	-7	5
8	Na	0.9 : 0.1 : 1 : 2.9	-8	8
9	Na	0.5 : 0.5 : 1 : 3.0	-12	4
10	Na	0.2 : 0.8 : 1 : 2.8	-5	6
11	Li	0.99 : 0.01 : 1 : 3.1	-18	8
12	Li	0.95 : 0.05 : 1 : 3.2	-10	9
13	Li	0.9 : 0.1 : 1 : 2.8	-5	7
14	Li	0.5 : 0.5 : 1 : 2.7	-8	4
15	Li	0.2 : 0.8 : 1 : 3.1	-3	7
16	Zn	0.99 : 0.01 : 1 : 2.8	-7	8
17	Zn	0.95 : 0.05 : 1 : 3.2	-8	5
18	Zn	0.9 : 0.1 : 1 : 2.7	-5	6
19	Zn	0.5 : 0.5 : 1 : 3.3	-8	4
20	Zn	0.2 : 0.8 : 1 : 3.2	-3	5
21	Pb	0.99 : 0.01 : 1 : 3.0	-10	8
22	Pb	0.95 : 0.05 : 1 : 2.9	-9	5
23	Pb	0.9 : 0.1 : 1 : 3.1	-5	3
24	Pb	0.5 : 0.5 : 1 : 3.0	-7	4
25	Pb	0.2 : 0.8 : 1 : 2.8	-2	9
26	Ba	0.99 : 0.01 : 1 : 3.2	-11	8
27	Ba	0.95 : 0.05 : 1 : 3.3	-7	5
28	Ba	0.9 : 0.1 : 1 : 3.1	-5	6

一般式:  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{NiO}_y$ 

No.	M	$\text{La}:\text{M}:\text{Ni}:\text{O}$	ゼーベック係数 700℃ ( $\mu\text{VK}^{-1}$ )	電気抵抗率 700℃ ( $\text{m}\Omega\text{ cm}$ )
29	Ba	0.5 : 0.5 : 1 : 2.8	-4	4
30	Ba	0.2 : 0.8 : 1 : 2.9	-3	8
31	Ca	0.99 : 0.01 : 1 : 3.1	-12	8
32	Ca	0.95 : 0.05 : 1 : 3.0	-8	6
33	Ca	0.9 : 0.1 : 1 : 3.3	-6	7
34	Ca	0.5 : 0.5 : 1 : 3.2	-4	4
35	Ca	0.2 : 0.8 : 1 : 2.8	-7	7
36	Al	0.99 : 0.01 : 1 : 3.2	-10	8
37	Al	0.95 : 0.05 : 1 : 2.9	-8	5
38	Al	0.9 : 0.1 : 1 : 3.1	-8	7
39	Al	0.5 : 0.5 : 1 : 3.0	-6	4
40	Al	0.2 : 0.8 : 1 : 3.3	-5	6
41	Nd	0.99 : 0.01 : 1 : 2.9	-12	8
42	Nd	0.95 : 0.05 : 1 : 2.9	-9	7
43	Nd	0.9 : 0.1 : 1 : 3.1	-5	6
44	Nd	0.5 : 0.5 : 1 : 2.8	-4	4
45	Nd	0.2 : 0.8 : 1 : 3.1	-3	4
46	Bi	0.99 : 0.01 : 1 : 3.2	-10	8
47	Bi	0.95 : 0.05 : 1 : 3.0	-8	3
48	Bi	0.9 : 0.1 : 1 : 2.8	-7	7
49	Bi	0.5 : 0.5 : 1 : 2.9	-4	5
50	Bi	0.2 : 0.8 : 1 : 3.0	-4	4
51	Y	0.99 : 0.01 : 1 : 3.2	-10	9
52	Y	0.95 : 0.05 : 1 : 3.3	-8	5
53	Y	0.9 : 0.1 : 1 : 3.2	-5	4
54	Y	0.5 : 0.5 : 1 : 3.0	-8	4
55	Y	0.2 : 0.8 : 1 : 2.8	-3	2

【0040】

【表3】

一般式:  $(La_{1-x}M_x)_2NiO_y$ 

No.	M	La:M:Ni:O	ゼーベック係数 700℃ ( $\mu V K^{-1}$ )	電気抵抗率 700℃ ( $m\Omega cm$ )
56	Na	1.98 : 0.02 : 1 : 3.7	-11	9
57	Na	1.9 : 0.1 : 1 : 3.9	-8	7
58	Na	1.8 : 0.2 : 1 : 3.8	-4	7
59	Na	1 : 1 : 1 : 3.8	-7	6
60	Na	0.4 : 1.6 : 1 : 4.0	-3	4
61	K	1.98 : 0.02 : 1 : 3.9	-9	8
62	K	1.9 : 0.1 : 1 : 4.1	-8	9
63	K	1.8 : 0.2 : 1 : 3.6	-6	7
64	K	1 : 1 : 1 : 3.7	-4	7
65	K	0.4 : 1.6 : 1 : 4.2	-5	8
66	Li	1.98 : 0.02 : 1 : 4.4	-11	8
67	Li	1.9 : 0.1 : 1 : 3.8	-8	5
68	Li	1.8 : 0.2 : 1 : 3.7	-9	7
69	Li	1 : 1 : 1 : 3.8	-4	5
70	Li	0.4 : 1.6 : 1 : 4.1	-5	4
71	Zn	1.98 : 0.02 : 1 : 4.2	-10	8
72	Zn	1.9 : 0.1 : 1 : 4.0	-7	7
73	Zn	1.8 : 0.2 : 1 : 3.9	-5	7
74	Zn	1 : 1 : 1 : 3.8	-4	4
75	Zn	0.4 : 1.6 : 1 : 4.1	-9	9
76	Pb	1.98 : 0.02 : 1 : 4.2	-10	8
77	Pb	1.9 : 0.1 : 1 : 3.7	-11	7
78	Pb	1.8 : 0.2 : 1 : 3.9	-5	7
79	Pb	1 : 1 : 1 : 3.8	-5	4
80	Pb	0.4 : 1.6 : 1 : 4.2	-8	4
81	Ba	1.98 : 0.02 : 1 : 4.3	-6	8
82	Ba	1.9 : 0.1 : 1 : 4.2	-8	6
83	Ba	1.8 : 0.2 : 1 : 4.4	-12	7

【0041】

【表4】



一般式:  $(La_{1-x}M_x)_2NiO_y$ 

No.	M	La:M:Ni:O	ゼーベック係数 700℃ ( $\mu V K^{-1}$ )	電気抵抗率 700℃ ( $m\Omega cm$ )
84	Ba	1:1:1:3.9	-4	4
85	Ba	0.4:1.6:1:3.8	-16	4
86	Ca	1.98:0.02:1:3.9	-10	8
87	Ca	1.9:0.1:1:4.1	-8	9
88	Ca	1.8:0.2:1:4.2	-5	7
89	Ca	1:1:1:4.3	-7	4
90	Ca	0.4:1.6:1:4.0	-3	8
91	Al	1.98:0.02:1:3.9	-10	8
92	Al	1.9:0.1:1:3.8	-6	5
93	Al	1.8:0.2:1:4.0	-5	7
94	Al	1:1:1:4.1	-4	6
95	Al	0.4:1.6:1:3.8	-4	4
96	Nd	1.98:0.02:1:4.0	-10	8
97	Nd	1.9:0.1:1:3.9	-12	7
98	Nd	1.8:0.2:1:3.7	-5	7
99	Nd	1:1:1:4.2	-4	8
100	Nd	0.4:1.6:1:3.8	-4	4
101	Bi	1.98:0.02:1:4.1	-18	8
102	Bi	1.9:0.1:1:4.0	-4	6
103	Bi	1.8:0.2:1:4.2	-5	7
104	Bi	1:1:1:3.9	-9	8
105	Bi	0.4:1.6:1:4.3	-8	4
106	Y	1.98:0.02:1:4.0	-10	8
107	Y	1.9:0.1:1:4.1	-8	5
108	Y	1.8:0.2:1:3.9	-7	7
109	Y	1:1:1:4.0	-4	4
110	Y	0.4:1.6:1:4.1	-5	9

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び実施例56で得られた複合酸化物 30 のX線回折パターンを示す図面。

【図2】複合酸化物1及び複合酸化物2の結晶構造を模式的に示す図面。

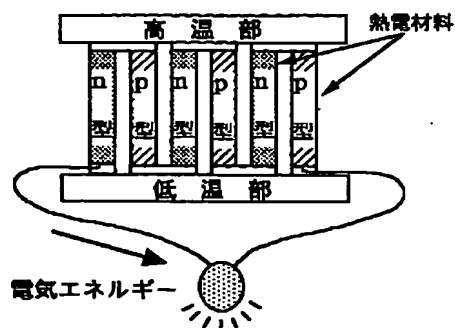
【図3】本発明の複合酸化物を熱電変換材料として用い\*

\*た熱電発電モジュールの模式図。

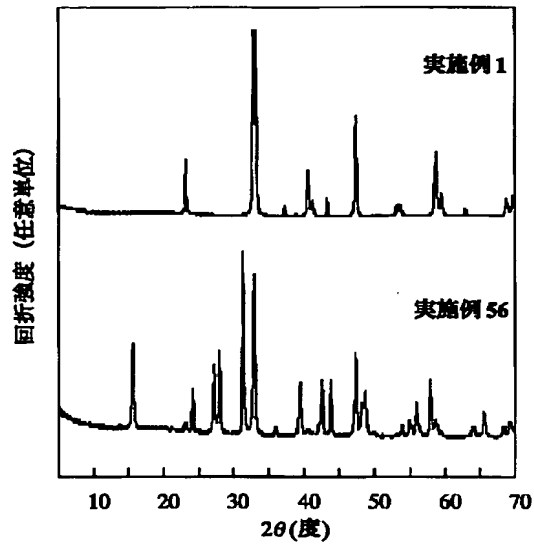
【図4】実施例1で得られた複合酸化物焼結体のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ。

【図5】実施例1で得られた複合酸化物焼結体の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフ。

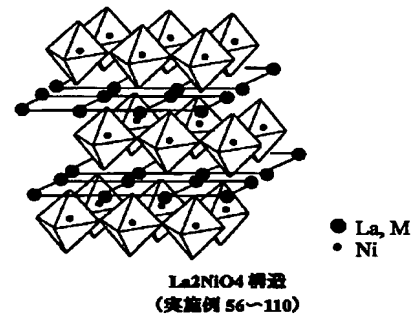
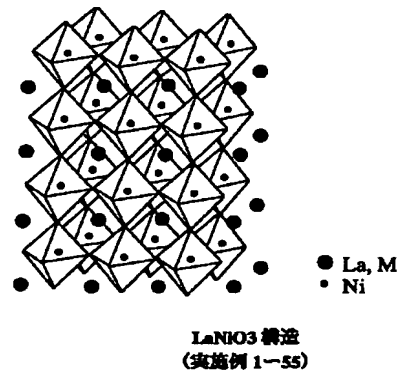
【図3】



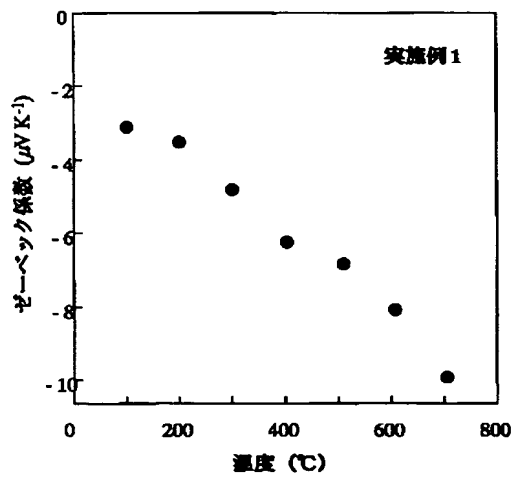
【図1】



【図2】



【図4】



【図5】

